

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.3

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 3月24日

出願番号 Application Number: 特願2003-080770
[ST. 10/C]: [JP 2003-080770]

RECD 29 APR 2004
WIPO P

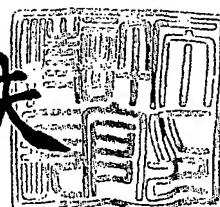
出願人 Applicant(s): ユニマテック株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P02809-010

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 831-2 ユニマテック
株式会社内

【氏名】 金賀 淳

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 831-2 ユニマテック
株式会社内

【氏名】 隅元 茂

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町上相田 831-2 ユニマテック
株式会社内

【氏名】 榎田 貴司

【特許出願人】

【識別番号】 502145313

【氏名又は名称】 ユニマテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧村 浩次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0208761

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】含フッ素共重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

含フッ素共重合体を pH調整剤の存在下に乳化重合法により製造するに際して、上記pH調整剤としてアンモニア水を用いることを特徴とする含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項 2】

上記乳化重合法で得られた含フッ素共重合体水性分散液中の含フッ素共重合体を凝析させて含フッ素共重合体を分取するに際して、上記凝析剤として、カチオン系界面活性剤および水溶性有機溶媒を用いることを特徴とする請求項1に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項 3】

上記カチオン系界面活性剤が、式：「(R₄N⁺) X⁻」(R：炭素数1～22のアルキル基、該アルキル基中の水素原子の少なくとも一部がフッ素置換されたフルオロアルキル基、および水素原子の何れかを示し、4個のRは互いに同一でも異なっていてもよい。但し、4個のRが同時に水素原子であることはない。X：ハロゲン原子を示す。)で表されることを特徴とする請求項2に記載の含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項 4】

上記乳化重合が、乳化剤としてのアニオン系界面活性剤の存在下に行われることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の含フッ素共重合体の製造方法。

【請求項 5】

上記請求項1～4の何れかに記載の方法により得られ、得られた含フッ素共重合体中の金属元素濃度が1 ppm以下である含フッ素共重合体。

【請求項 6】

上記請求項5に記載の含フッ素共重合体を溶融成形してなる含フッ素共重合体溶融成形品。

【請求項 7】

上記請求項5に記載の含フッ素共重合体を架橋成形してなる含フッ素共重合体架橋成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、含フッ素共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、不純物源となる金属元素濃度が低減された含フッ素共重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、不純物源となる金属元素濃度が低減されており、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に好適であるような、含フッ素共重合体およびその架橋（加硫）成形体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

含フッ素共重合体は、一般に、ポリオレフィン等に比して耐薬品性、耐熱性、純粹性などに優れる傾向があり、従来より、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどの成形体として、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に用いられている。

【0003】

液晶・半導体製造工程では、含フッ素共重合体よりなる上記成形体中に含まれる金属元素などの不純物は、パーティクルと呼ばれ、ウェハー表面を汚染する原因となり、製品不良につながることから、残存する金属元素の除去は、製品歩留まり向上の観点からも大きな課題となっている。

それ故に、液晶・半導体製造装置に使用される材料にも、製品不良につながるような不純物質を発生しないものを用いることが求められている。

【0004】

また、リチウムイオン二次電池などに使用されるポリマー電解質においても、

金属元素の混入は、リチウムイオンの移動が妨害されることなどにより、ポリマー電解質のイオン伝導度の低下を引き起こし、また、充放電サイクル時の放電容量の低下などを引き起こす原因となることが考えられるため望ましくない。

従来、含フッ素共重合体は、含フッ素アニオン系界面活性剤を用いた乳化重合法により合成され、乳化重合法により得られた含フッ素共重合体の水性分散液を塩化ナトリウム1種あるいは塩化ナトリウム、カリウムミヨウバン、塩化マグネシウムなど複数種の無機塩析剤が溶解されている水溶液に攪拌下に滴下していくことにより、含まれる含フッ素共重合体を凝集させ、単離していた。

【0005】

しかしながら、この塩析方法の難点の一つとして、塩析時に使用した無機塩析剤が含フッ素共重合体の凝集と共に、含フッ素共重合体中に含有・吸着されてしまうため、純水などによる洗浄を繰り返し行っても含フッ素共重合体中の無機塩析剤を完全に取り除くことは困難であり、用いられた無機塩析剤に起因する金属元素の含有率の高い含フッ素共重合体が得られてしまうという問題点があった。

【0006】

また、含フッ素共重合体の単離のために塩析剤を使用しない方法として、含フッ素共重合体水性分散液を凍結させることにより凝析を行う凍結凝析法が挙げられるが、この方法により得られた含フッ素共重合体は、該共重合体の製造の際に用いられたアニオン界面活性剤やpH調整剤などを吸着・含有してしまっているため、不純物の低減には不利であり、また、生産性の観点からも好ましくない。

【0007】

一方、含フッ素共重合体の単離のために、塩析を必要としない方法として、溶液重合法や溶液懸濁重合法が挙げられる。

しかしながら、エラストマー領域の含フッ素共重合体を得る場合には、含フッ素モノマーの反応性やバッチ効率の観点から乳化重合法の方が有利である。

【0008】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、乳化重合法、好ましくは金属元素含有原料を用いない乳化重合法により得ら

れた含フッ素共重合体水性分散液から、金属元素濃度が低減された高純度含フッ素共重合体を得ることができるような、含フッ素共重合体の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

また本発明は、上記製法で得られた含フッ素共重合体を溶融成形あるいは加硫（架橋）成形してなり、金属元素濃度が低減されており、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に好適であるような含フッ素共重合体を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】

本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法は、含フッ素共重合体をpH調整剤の存在下に乳化重合法により製造するに際して、上記pH調整剤としてアンモニア水を用いることを特徴としている。

本発明の好ましい態様においては、上記乳化重合法で得られた含フッ素共重合体水性分散液中の含フッ素共重合体を凝析させて含フッ素共重合体を分取するに際して、上記凝析剤として、カチオン系界面活性剤および水溶性有機溶媒を用いることが望ましい。

【0011】

さらには、上記カチオン系界面活性剤は、式：「(R₄N⁺) X⁻」(R：炭素数1～22のアルキル基、該アルキル基中の水素原子の少なくとも一部がフッ素置換されたフルオロアルキル基、および水素原子の何れかを示し、4個のRは互いに同一でも異なっていてもよい。但し、4個のRが同時に水素原子であることはない。X：ハロゲン原子を示す。)で表されることが好ましい。

【0012】

また、上記乳化重合は、乳化剤としてのアニオン系界面活性剤の存在下に行われるすることが好ましい。

本発明に係る含フッ素共重合体は、上記の製造方法により得られ、得られた含

フッ素共重合体中の金属元素濃度が1 ppm以下であることを特徴としている。

本発明に係る含フッ素共重合体溶融成形品は、上記の含フッ素共重合体を溶融成形してなる。

【0013】

本発明に係る含フッ素共重合体加硫成形品は、上記の含フッ素共重合体を加硫成形してなる。

本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法によれば、乳化重合法、好ましくは金属元素含有原料を用いない乳化重合法により得られた含フッ素共重合体水性分散液から、金属元素濃度が低減された高純度含フッ素共重合体を簡単な方法で得ることができる。

【0014】

このような含フッ素共重合体を溶融成形し、あるいは加硫（架橋）成形してなる成形体は、金属元素濃度が低減されており、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に好適である。

【0015】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法について具体的に説明する。

<含フッ素共重合体の製造方法>

本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法では、含フッ素共重合体をpH調整剤としてのアンモニア水の存在下に乳化重合法により製造し、その好ましい態様では、得られた含フッ素共重合体水性分散液から含フッ素共重合体を凝析剤により凝析させて分取している。

【0016】

また本発明の好ましい態様では、上記凝析剤として、カチオン系界面活性剤および水溶性有機溶媒を用いている。

【乳化重合】

以下、このような含フッ素共重合体の製造方法について分説すると、本発明で

は、まず、含フッ素共重合体を乳化重合法により製造しているが、該乳化重合の際には、原料モノマー（例：フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン等の含フッ素ビニル系モノマー）、乳化剤、開始剤、水好ましくはイオン交換水、pH調整剤としてのアンモニア水の他、必要により、連鎖移動剤（例：メタノール、エタノール、イソプロパノール）等が用いられる。これらの配合成分は、何れも金属元素を含有しないものであることが望ましい。

【0017】

本発明では、このように乳化重合の際に、pH調整剤として、金属元素を含有したもの（例：リン酸水素二ナトリウム・12水和物）を用いずに、pH調整剤として金属元素を含有しないもの、好ましくはアンモニア水を用いているので、後述する凝析を行うことにより効率よく、何れの金属元素含量も低減された含フッ素共重合体を得ることができるという効果がある。このアンモニア水は、反応液としての乳化重合液のpHが5～8となるような量で用いられる。

【0018】

乳化剤としては、通常、従来より公知のアニオン系界面活性剤が広く使用できるが、後述する凝析剤中の一成分であるカチオン系界面活性剤とのゼータ電位の差が大きい点から望ましく用いられる。このように、本発明において乳化剤として、広範なアニオン系界面活性剤を使用可能な理由は、凝析自身はゼータ電位が正反対であるカチオン系界面活性剤を用いれば良いためである。ただし、重合の観点では、一般に連鎖移動作用が小さいフッ素系の界面活性剤を選択する場合、アニオン系界面活性剤は種類が多く、また、重合時のラテックスの安定性も良好であるため、アニオン系のうちでも特にフッ素系界面活性剤が好ましい。

【0019】

開始剤（重合開始剤）としては、例えば、過酸化物（例：ペルオキソ二硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物やジアルキルペルオキサイドなどの有機過酸化物）やレドックス系の水溶性開始剤が用いられる。なお、重合開始剤用の過酸化物などとしても、金属元素を含有したもの（例：ペルオキソ二硫酸ナトリウム、ペルオキソ二硫酸カリウムなど）は用いないことが、金属元素含量の低減された含フッ素共重合体を得るという点からは望ましい。

【0020】

乳化重合の際に乳化剤として用いられるアニオン系界面活性剤としては、金属元素を含まないものが好ましいが、例えば、パーカルオロオクタン酸アンモニウム ($\text{NH}_4^+ [\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-]$)、パーカルオロノナン酸アンモニウム ($\text{NH}_4^+ [\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COO}^-]$)、パーカルオロヘプタン酸アンモニウム ($\text{NH}_4^+ [\text{C}_6\text{F}_13\text{COO}^-]$) が挙げられる。

【0021】

これら乳化剤は、上記各成分を含む反応液中の濃度が、通常 0.1 ~ 20.0 重量% となるような量で用いられる。

上記条件下に、オートクレーブ等の反応器中で乳化重合して得られる含フッ素共重合体（固形分）の反応液（含フッ素共重合体水性分散液）中の濃度は、特に限定されないが、例えば、5 ~ 40 重量% 程度である。

〔凝析〕

次いで、上記含フッ素共重合体水性分散液（反応液）を凝析剤により処理して含フッ素共重合体を凝析させるが、その際には、前述したようにカチオン系界面活性剤と水溶性有機溶媒とを含む凝析剤が好ましく用いられる。

【0022】

カチオン系界面活性剤としては、金属元素を含まないものが好ましく、例えば、式：「(R₄N⁺) X⁻」 ····· (A)

(式 (A) 中、R は、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、該アルキル基中の水素原子の少なくとも一部がフッ素置換されたフルオロアルキル基、および水素原子の何れかを示し、4 個の R は互いに同一でも異なっていてもよい。但し、4 個の R が同時に水素原子であることはない。X は、ハロゲン原子またはアセトキシ基を示す。) で表されるものなどが挙げられる。

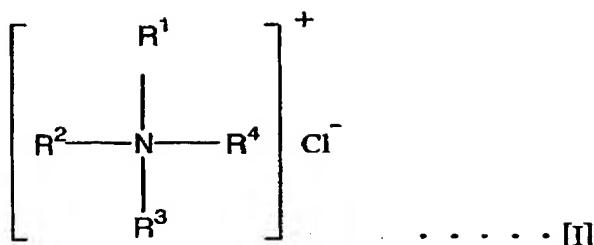
【0023】

上記式 (A) で表される金属不含のカチオン系界面活性剤として、さらに具体的には、式 (A) 中の X がハロゲン、特に Cl (塩素原子) である、

式 [I] :

【0024】

【化1】



【0025】

(式[I]中、R¹、R²、R³、R⁴は、互いに同一でも異なっていてもよく、R¹はアルキル基、好ましくはC10～22の長鎖アルキル基を示し、R²、R³、R⁴は、水素原子、アルキル基（好ましくはC1～22のアルキル基）の何れかを示す。R¹、R²、R³、R⁴中に含まれる水素原子は、その一部または全部がフッ素置換されていてもよい。)

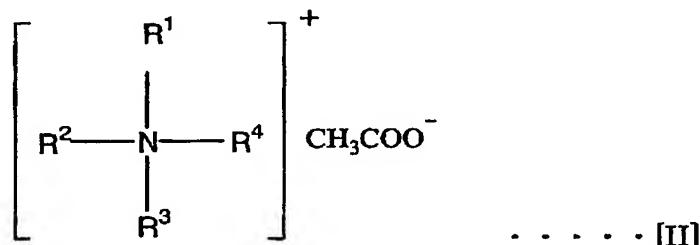
で表され、モノアルキルモノメチルアンモニウムクロライド、モノアルキルジメチルアンモニウムクロライド、モノアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、トリアルキルモノメチルアンモニウムクロライド、テトラアルキルアンモニウムクロライドなどの、メチル基を有していてもよいアルキルアンモニウムクロライド。（但し、これら化合物[I]中のアルキル基は、R¹と同様のものである。）；

あるいは、上記式(A)中のXがアセトキシ基(C₂H₃COO⁻)である、

式[II]：

【0026】

【化2】



【0027】

(式[II]中、R¹、R²、R³、R⁴は、互いに同一でも異なっていてもよく、R¹

は、アルキル基、好ましくはC10～22の長鎖アルキル基を示し、R²、R³、R⁴は、水素原子、アルキル基（好ましくはC1～22のアルキル基）の何れかを示す。R¹、R²、R³、R⁴中に含まれる水素原子は、その一部または全部がフッ素置換されていてもよい。）

で表され、モノアルキルアミン酢酸塩、モノアルキルジメチルアミン酢酸塩などの、メチル基を有していてもよいモノアルキルアミンの酢酸塩（モノアルキルアミンアセテート）（但し、これら化合物[II]中のアルキル基は、R¹と同様のものである。）；

モノアルキルアミン（但し、該アルキル基は、C1～22のアルキル基）；等が挙げられる。

【0028】

上記各界面活性剤（界面活性剤用の化合物）中のアルキル基の少なくとも1つは、炭素数10以上、好ましくは10～18の長鎖アルキル基であることが望ましい。また、上記界面活性剤が2つ以上のアルキル基を含む場合には、これらアルキル基は互いに同一でも異なっていてもよい。

このようなカチオン系界面活性剤として、さらに具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリル酸モノエタノールアミド、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、さらにはN原子に直接結合したこれらのアルキル基がフッ素化されたパーフルオロアルキル-トリメチル-アンモニウムクロライド（[C_nF_{2n+1}(CH₃)₃N]⁺·Cl⁻（n：1～22程度の整数）等が挙げられる。

【0029】

これらのカチオン系界面活性剤のうちでは、式：「(R₄N⁺) X⁻」（Rは、上記式(A)の場合と同様であり、Xは、ハロゲン原子好ましくはC1、または、アセトキシ基(C₂H₃COO⁻)、特に好ましくはXはC1である。）で表されるものであることが、入手が容易であるため好ましい。

これらのカチオン系界面活性剤は、1種または2種以上組み合わせて用いても

よい。

【0030】

なお、上記カチオン系界面活性剤に代えて、金属塩（例：塩化カルシウム、塩化ナトリウム、カリミョウバン）などに代表される金属化合物を含むものを凝析剤として用いると、凍結凝析法など凝析法の如何に依らず、含フッ素共重合体中の不純物金属の含有量が高くなってしまう（後述する比較例1～3参照）。

また、水溶性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類（特にC1～10の脂肪族アルコール）；

ジメチルホルムアミド、ジエチルアセトアミドなどのアミド類；

アセトンなどのケトン類；

エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロンパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル1, 3-ブタンジオール、2メチルペンタン-2, 4-ジオール、3-メチルペンタン-1, 3, 5トリオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、グリセリンなどのアルキレングリコール類；

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；

グリセロール、ジグリセロール、トリグリセロールなどのグリセロール類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルなどのグリコールの低級アルキルエーテル；

チオジエタノール、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダリジノンなどが挙げられる。

【0031】

これらの水溶性有機溶媒のうちでは、上記カチオン系界面活性剤との相溶性の

点からメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、好ましくはC1～10、特にC1～5であって、直鎖状でも分岐を有していてもよい脂肪族アルコールが好ましい。

これらの水溶性有機溶媒は、1種または2種以上組み合わせて用いられる。

【0032】

本発明では、凝析剤に含まれるカチオン系界面活性剤として、特に、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライドに代表される界面活性剤[I]を用い、しかも、水溶性有機溶媒として上記脂肪族アルコールを組み合わせて用いると、凝析性が良好であり、洗浄性も良好となるため好ましい。

また、含フッ素共重合体水性分散液中に含まれている上記アニオン系界面活性剤の濃度などにも依るが、本発明では、上記カチオン系界面活性剤は、上記カチオン系界面活性剤と水溶性有機溶媒とが含まれた凝析剤中に、通常、0.05～30.0重量%、好ましくは0.1～10.0重量%となるような量で、換言すれば、水溶性有機溶媒100重量部に対して、カチオン系界面活性剤は、通常、0.3～4.0重量部、好ましくは0.5～30.0重量部の量で用いられることが、凝析による含フッ素共重合体の回収率、洗浄性が良好となる点から望ましい。

【0033】

このカチオン系界面活性剤が、上記範囲より少ないと、含フッ素共重合体水性分散液中に含まれているアニオン系界面活性剤を電気的に十分な中和ができないために含フッ素共重合体が凝析しにくくなり含フッ素共重合体の回収率が低下してしまう傾向があり、また、上記範囲を超えると、凝析操作中に含フッ素共重合体の再乳化が生じてしまい、凝析による含フッ素共重合体の回収率が低下してしまう傾向がある。

【0034】

また、カチオン系界面活性剤と水溶性有機溶媒とを含む凝析剤は、含フッ素共重合体水性分散液量に対して、通常0.5～10倍量、好ましくは0.5～5.0倍量で用いることが、含フッ素共重合体の回収率および洗浄性の点から好ましい。

凝析された含フッ素共重合体を含む反応液は、減圧濾過、遠心濾過、加圧濾過などの濾過方法により、水相と濾別されて、含フッ素共重合体が分取される。

【0035】

なお、本発明では、この濾別された水相のイオン伝導度が $10\ \mu S/cm$ 以下、好ましくは $0.2\sim4.0\ \mu S/cm$ 程度になるまで、含フッ素共重合体のイオン交換水による洗浄、濾過を繰り返した後、乾燥することにより、金属元素濃度が著しく低減された、高純度の含フッ素共重合体を分離（分取）することが望ましい。

【0036】

このようにして得られた本発明に係る含フッ素共重合体は、金属元素（例： Na 、 Mg 、 Al 、 K 、 Ca 、 Fe 、 Cu など）の濃度ができるだけ少ないことが好ましく、 Na 、 Mg 、 Al など、含まれる何れの金属元素の濃度も、通常 $2\ ppm$ 以下、特に $1\ ppm$ 以下であることが望ましい。

以上詳述してきたように、本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法によれば、乳化重合法、好ましくは乳化重合時の配合成分（原料モノマー、乳化剤、pH調整剤など）として、特にpH調整剤としてのアンモニア水のように、可能な限り金属元素を含まないものを用いた乳化重合法を採用し、しかも得られた含フッ素共重合体水性分散液から、含フッ素共重合体を凝析させて分取する際には、その好ましい態様では、凝析剤として金属元素を含まないものを採用することなどにより、各金属元素濃度が著しく低減（例： $1\ ppm$ 以下）された高純度含フッ素共重合体を簡単な方法で得ることができる。

〔得られた含フッ素共重合体の用途〕

上記のように分離・精製して得られた含フッ素共重合体は、常法に従って、溶融成形されて溶融成形品として、あるいは加硫（架橋）成形されて加硫（架橋）成形品として用いられる。

【0037】

これら成形品では、含まれる何れの金属元素の含量も、通常 $2\ ppm$ 以下、特に $1\ ppm$ 以下と低減されているため、液晶・半導体製造装置の分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野における

リチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとしての用途に好適である。

【0038】

【発明の効果】

本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法によれば、乳化重合法、好ましくは金属元素含有原料を用いない乳化重合法により得られた含フッ素共重合体水性分散液から、各種の金属元素濃度が著しく低減（例：1 ppm以下）された高純度含フッ素共重合体あるいはその加硫（架橋）成形体を簡単な方法で得ることができる。

【0039】

【実施例】

以下、本発明に係る含フッ素共重合体の製造方法について実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は係る実施例により何ら限定されるものではない。

＜金属含有量の測定＞

試料の含フッ素共重合体2 gに、濃硫酸を1 ml添加して、電気炉にて650°Cの温度で1時間加熱して灰化を行った。

【0040】

得られた灰分を、希硝酸（6N）に溶解させて、ICP発光分析法により、各金属の定量を行った。

【0041】

【参考例1】

内容量100リットルのSUS316製のオートクレーブ内に、
パーカルオロオクタン酸アンモニウム（アニオン性界面活性剤、NH₄⁺ [C₇F₁₅COO⁻]） ······ 1.0 kg (2.3モル)、
25%アンモニア水(pH調整剤) 0.02 kg (アンモニア: 0.3モル)、
イオン交換水 ······ 60 kg (3331モル)、
を仕込み、十分に脱気を行った後、連鎖移動剤としてのイソプロパノール0.01 kg (0.2モル)、および初期仕込みとして、
フッ化ビニリデン [VdF] ······ 5 kg (78.1モル)、

クロロトリフルオロエチレン [CTFE、 $\text{C}_1\text{F}_4=\text{C}\text{F}_2$] ··· 0.30 k g (2.6モル)、

を仕込み、55℃に加温すると、オートクレーブの内圧は、2.5 MPa·Gとなつた。

【0042】

オートクレーブ内がこのような内圧になつたところで、定量ポンプによって、ペルオキソ二硫酸アンモニウム（重合開始剤）0.05 kg (0.2モル) を系内に導入し、重合反応を開始させた。

重合反応の進行に伴つて、オートクレーブの内圧が2.4 MPa·Gまで低下したらフッ化ビニリデン (VdF) を追加供給しその内圧を2.5 MPa·Gまで回復させる操作を、フッ化ビニリデン (VdF) の分添量（すなわち、所定の組成比でVdF、CTFEなどを逐次、反応系に導入した際のVdF量。特にここでは逐次添加されたVdF量の合計。）が15 kg (234.2モル) になるまで繰り返した。

【0043】

また、他の共重合モノマー（即ちCTFE）も、VdFの分添量に応じて、 $VdF/CTFE = 97$ (モル%) / 3 (モル%) の組成比で均一分添（すなわち、所望の組成比のモノマー混合物を反応系内に適時、添加して共重合反応を進行させること）を行つた。

分添終了後、0.5 MPa·Gまでエージングを行い、重合を完結させた。

【0044】

オートクレーブから取り出された水性分散液の固体分濃度（測定法：赤外水分測定装置を使用、測定条件：120℃で60min.。以下同様。）は、26wt%であった。

【0045】

【参考例2】

内容量100リットルのSUS316製のオートクレーブ内に、
パーカルオロノナン酸アンモニウム（アニオン性界面活性剤、 $\text{NH}_4^+ [\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COO}^-]$ ） ····· 2.1 kg (4.9モル)

25%アンモニア水 0.04 kg (0.6モル)、
 イオン交換水 50 kg (2776モル)、
 を仕込み、十分に脱気を行った後、連鎖移動剤としてのメタノール0.01 kg
 (0.3モル) および初期仕込みとして、
 テトラフルオロエチレン [TFE] 0.8 kg (0.3モル)、
 パーフルオロ(エチルビニルエーテル)[FEVE] 2.2 kg (8.0モル)、
 を仕込み、80℃に加温すると、オートクレーブの内圧は0.85 MPa・Gと
 なった。

【0046】

オートクレーブ内がこのような内圧になったところで、定量ポンプによって、
 ペルオキソ二硫酸アンモニウム（重合開始剤）0.03 kg (0.1モル)を系
 内に導入し、重合反応を開始させた。

重合反応の進行に伴って、オートクレーブの内圧が0.80 MPa・Gまで低
 下したらテトラフルオロエチレン [TFE] を追加供給しその内圧を0.85 M
 Pa・Gまで回復させる操作を、TFEの分添量が18.5 kg (185.0モ
 ル) になるまで繰り返した。

【0047】

分添終了後、0.40 MPa・Gまでエージングを行い、重合を完結させた。
 オートクレーブから取り出された水性分散液の固形分濃度は31wt%であ
 った。

【0048】

【参考例3】

内容量100リットルのSUS316製のオートクレーブ内に、
 パーフルオロオクタン酸アンモニウム 0.14 kg (0.3モル)、
 25%アンモニア水 0.02 kg (0.3モル)、
 2-ブロモテトラフルオロエトキシトリフルオロエテン (FB_rVE、Br—
 C₂F₄O—CF=CF₂) 0.13 kg (0.5モル)、
 イオン交換水 33 kg (1832モル)、

を仕込み、十分に脱気を行った後、連鎖移動剤としての1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタン0.07kg(0.2モル)および初期仕込みとして、フッ化ビニリデン[VdF] ······ 7.5kg(117モル)、テトラフルオロエチレン[TFE] ······ 1.7kg(17.0モル)、ヘキサフルオロプロピレン[HFP] ····· 5.5kg(36.7モル)、を仕込み、50℃に加温すると、オートクレーブの内圧は3.4MPa・Gとなつた。

【0049】

ここで、定量ポンプによって、ペルオキソ二硫酸アンモニウム0.02kg(0.09モル)を導入し、重合反応を開始させた。

重合反応の進行に伴つて、オートクレーブの内圧が0.2MPa・Gまで降下した時点で、重合を完結させた。

オートクレーブから取り出された水性分散液の固体分濃度は28wt%であつた。

【0050】

【参考例4】

参考例3において、25%アンモニア水0.02kg(0.3モル)の代わりに、リン酸水素二ナトリウム・12水和物を0.1kg(0.3モル)の量で用いた以外は、参考例3と同様の操作を行い、含フッ素共重合体水性分散液を得た。

【0051】

得られた含フッ素共重合体水性分散液の固体分濃度は、28wt%であった。

【0052】

【実施例1～3】

参考例1～3において得られた含フッ素共重合体水性分散液10kgを、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド1重量%のエタノール溶液10kgに、常温(25℃)、常圧下に1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

【0053】

得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cuの濃度は、何れも1ppm未満であった。

結果を併せて表1に示す。

【0054】

【比較例1】

参考例1において得られた含フッ素共重合体水性分散液10kgを、1重量%の塩酸カルシウム水溶液10kgに1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cuの濃度については、Ca濃度が200ppmであり、それ以外は、何れも1ppm未満であった。

【0055】

結果を併せて表1に示す。

【0056】

【比較例2】

参考例2において得られた含フッ素共重合体水性分散液10kgを、10重量%の塩化ナトリウム水溶液10kgに1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、Ca、Fe、Cuの濃度については、Na濃度が50ppmであり、それ以外は、何れも1ppm未満であった。

【0057】

結果を併せて表1に示す。

【0058】

【比較例3】

参考例3において得られた含フッ素共重合体水性分散液10kgを、1重量%のカリミヨウバン水溶液10kgに1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるNa、Mg、Al、K、Ca、

F e、C uの濃度については、A l濃度が2 7 p p mであり、K濃度が1 0 p p mであり、それ以外は、何れも1 p p m未満であった。

【0059】

結果を併せて表1に示す。

【0060】

【比較例4】

参考例4において得られた含フッ素共重合体水性分散液10 k gを、-25℃による凍結凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるN a、M g、A l、K、C a、F e、C uの濃度については、N a濃度が1 0 p p mであり、それ以外は、何れも1 p p m未満であった。

【0061】

結果を併せて表1に示す。

【0062】

【比較例5】

参考例4において得られた含フッ素共重合体水性分散液10 k gを、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド1重量%のエタノール溶液10 k gに1時間かけて滴下して含フッ素共重合体の凝析を行い、得られた含フッ素共重合体の含有金属濃度を測定した。

【0063】

得られた含フッ素共重合体中の含有金属であるN a、M g、A l、K、C a、F e、C uの濃度については、N a濃度が2 p p mであり、それ以外は、何れも1 p p m未満であった。

結果を併せて表1に示す。

【0064】

【実施例4および比較例6】

実施例3、比較例3においてそれぞれ得られた含フッ素共重合体を用いて、表2に示す配合处方に従い調製した含フッ素エラストマー組成物を、8インチロールミルにより練りを行い、次いで、表2に示した加硫条件により加硫を行い、

加硫成形体を作製した。

【0065】

得られた加硫成形体について、前述の測定法に従い金属含有量の測定を行ったところ、下記表1～2に示すような結果が得られた。

表1～2を参照すると、得られた上記各加硫成形体のうちで、実施例3で得られた含フッ素共重合体を用いた加硫成形体（実施例4）は、比較例3で得られた含フッ素共重合体を用いた加硫成形体（比較例6）に比して、金属元素濃度が低減されており、液晶・半導体製造装置分野における搬送ロール、シール材、ホース、チューブなどとして、あるいは電気分野におけるリチウム二次電池のポリマー電解質形成用高分子マトリックスなどとして好適に使用される。

【0066】

【表1】

表1

例	含有金属種およびその濃度[ppm]						
	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Cu
実施例1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
実施例2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
実施例3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
実施例4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例1	<1	<1	<1	<1	200	<1	<1
比較例2	50	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例3	<1	<1	27	10	<1	<1	<1
比較例4	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例5	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1
比較例6	<1	<1	25	9	<1	<1	<1

【0067】

【表2】

表2

例(配合成分:重量部表示)	実施例4	比較例6
実施例3の含フッ素共重合体	100	—
比較例3の含フッ素共重合体	—	100
トリアリルイソシアネート	5.0	5.0
2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン	1.0	1.0
一次加硫条件	180°C、6min.	180°C、6min.
二次加硫条件	200°C、15hrs.	200°C、15hrs.

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 含フッ素共重合体を pH調整剤の存在下に乳化重合法により製造するに際して、上記pH調整剤としてアンモニア水を用いることを特徴とする含フッ素共重合体の製造方法。

上記乳化重合法で得られた含フッ素共重合体水性分散液中の含フッ素共重合体を凝析させて含フッ素共重合体を分取するに際して、上記凝析剤として、カチオン系界面活性剤および水溶性有機溶媒を用いることが好ましい。

上記カチオン系界面活性剤は、式：「(R₄N⁺) X⁻」(R：炭素数1～22のアルキル基、該アルキル基中の水素原子の少なくとも一部がフッ素置換されたフルオロアルキル基、および水素原子の何れかを示し、4個のRは互いに同一でも異なるっていてもよい。但し、4個のRが同時に水素原子であることはない。X：ハロゲン原子を示す。)で表されることが好ましい。

上記乳化重合は、乳化剤としてのアニオン系界面活性剤の存在下に行われることが好ましい。

上記何れかの方法で得られ、得られた含フッ素共重合体中の金属元素濃度が1 ppm以下である含フッ素共重合体。

上記の含フッ素共重合体を溶融成形あるいは架橋成形してなる含フッ素共重合体成形品。

【効果】 不純物源となる金属元素濃度が低減された含フッ素共重合体の製造方法が提供される。

【選択図】 なし。

特願 2003-080770

出願人履歴情報

識別番号 [502145313]

1. 変更年月日 2002年 4月23日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝大門1-12-15

氏 名 ユニマテック株式会社